

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-43546

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 2 月 16 日

(54) 【発明の名称】 クロスプリプレグおよびハニカム構造体

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 5/24 CEZ

B32B 3/12

27/38

C08L 61/06

63/00

D03D 1/00

【FI】

C08J 5/24 CEZ

B32B 3/12 Z

27/38

C08L 61/06

63/00

D03D 1/00 A

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 13

【出願形態】 OL

【全頁数】 10

(21) 【出願番号】 特願平 9-204309

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 7 月 30 日

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Published Unexamined Patent Application (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Laid-Open Patent HEI{SEI} 11-43546

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 11 year (1999) February 16 day

(54) [Title of Invention] CLOTH PREPREG AND HONEYCOMB STRUCTURE

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 5/24 CEZ

B32B 3/12

27/38

C08L 61/06

63/00

D03D 1/00

[FI]

C08J 5/24 CEZ

B32B 3/12 Z

27/38

C08L 61/06

63/00

D03D 1/00 A

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 13

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Patent application Hei 9-204309

(22) [Application Date] Heisei 9 year (1997) July 30 day

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 【発明者】

【氏名】 岸 肇

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内

(72) 【発明者】

【氏名】 田中 宏佳

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ハニカムコアとの自己接着性を大幅に向上し、かつ、硬化した際に、表面平滑性、耐熱性、靱性および耐衝撃性のいずれにも優れた性能を発揮するクロスプリブレグおよびハニカム構造体を提供せんとするものである。

【解決手段】 本発明のクロスプリブレグは、少なくとも次の構成要素【A】、【B】からなり、カバーファクターが93%以上であることを特徴とするものである。

【A】 強化繊維織物

【B】 ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物

また、本発明のハニカム構造体は、かかるクロスプリブレグを硬化せしめたものをスキンパネルとすることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも次の構成要素【A】、【B】からなり、カバーファクターが93%以上であることを特徴とするクロスプリブレグ。

【A】 強化繊維織物

【B】 ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003159

[Name] TORAY INDUSTRIES INC. (DN 69-053-5422)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name] Bank Hajime

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza Tsutsui 1515 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime Works

(72) [Inventor]

[Name] Tanaka Hiroyoshi

(57) [Abstract]

[Problem] As for this invention, self adhesiveness of honeycomb core it is something which the greatly at same time, occasion where it hardens, it tries it will improve, to offer cloth prepreg and honeycomb structure which shows performance which is superior to in each case of surface smoothness, heat resistance and toughness and impact resistance.

[Means of Solution] Cloth prepreg of this invention consists of following constituent [A],[B] at least, it is something which designates that cover factor is 93% or higher as feature.

[A] Reinforcing fiber weave

[B] Thermosetting resin composition where critical stress intensity factor K_{IC} after hardening which is measured on the basis of ASTM D 5045-91 is $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ or greater.

In addition, honeycomb structure of this invention is something which designates that those which harden this cloth prepreg are designated as skin panel as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] At least, it consists of following constituent [A],[B], cloth prepreg which designates that cover factor is 93% or higher as feature.

[A] Reinforcing fiber weave

[B] Thermosetting resin composition where critical stress intensity factor K_{IC} after hardening which is measured on the basis of

脂組成物

【請求項2】構成要素[A]が少なくとも炭素繊維および／または黒鉛繊維を含有する強化繊維織物であることを特徴とする請求項1記載のクロスプリプレグ。

【請求項3】強化繊維マルチフィラメント系の糸厚みが0.05～0.2mm、糸幅／糸厚み比が30以上である織物を構成要素[A]とすることを特徴とする請求項1ないし2記載のクロスプリプレグ。

【請求項4】集束性がフックドロップ値で100～1000mmの範囲である扁平で実質的に捻りが無いマルチフィラメント系を織糸とする強化繊維織物を構成要素[A]とすることを特徴とする請求項1ないし3記載のクロスプリプレグ。

【請求項5】構成要素[A]が引張弾性率200GPa以上である炭素繊維系からなる強化繊維織物であることを特徴とする請求項1ないし4記載のクロスプリプレグ。

【請求項6】炭素繊維マルチフィラメント系を織糸とし、織物目付が100～320g/m²である平織織物を構成要素[A]とすることを特徴とする請求項1ないし5記載のクロスプリプレグ。

【請求項7】構成要素[B]の硬化後のガラス転移温度が160℃以上である熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1ないし6記載のクロスプリプレグ。

【請求項8】構成要素[B]として少なくともエポキシ樹脂および／またはフェノール樹脂を含有することを特徴とする請求項1ないし7記載のクロスプリプレグ。

【請求項9】構成要素[B]として少なくともエポキシ当量400以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項1ないし8記載のクロスプリプレグ。

【請求項10】構成要素[B]が熱可塑性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1ないし9記載のクロスプリプレグ。

【請求項11】構成要素[B]がポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリスルホンから選ばれる少なくとも1つを含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1ないし10記載のクロスプリプレグ。

【請求項12】構成要素[B]の含有量が構成要素[A]＋[B]の全重量中33～50重量%の範囲にある請求項1ないし11記載のクロスプリプレグ。

ASTM D 5045-91 is 1.0 MPa·m/2 or greater.

[Claim 2] Cloth prepreg which is stated in Claim 1 which designates that it is a reinforcing fiber weave where constituent [A] at least contains carbon fiber and/or graphite fiber as feature.

[Claim 3] Yarn thickness of reinforcing fiber multifilament yarn it designates that weave where 0.05 to 0.2 mm and yarn width / yarn thickness ratio are 30 or greater is designated as constituent [A] as feature, cloth prepreg which is stated in Claims 1 through 2.

[Claim 4] Bundling property being hook-drop value, it is a range of 100 to 1000 mm, it designates that reinforcing fiber weave which designates multifilament yarn which substantially is not the twist with flat as woven yarn is designated as constituent [A] as feature, cloth prepreg in Claims 1 through 3 statement.

[Claim 5] Cloth prepreg which designates that it is a reinforcing fiber weave which consists of the carbon fiber yarn where constituent [A] is tensile modulus 200 GPa or greater as feature, states in Claim 1 to 4.

[Claim 6] Cloth prepreg where it designates carbon fiber multifilament yarn as woven yarn, designates that the plain weave where weave weight is 100 to 320 g/m² is designated as constituent [A] as feature, states in Claims 1 through 5.

[Claim 7] Cloth prepreg which designates that it is a thermosetting resin composition where glass transition temperature after hardening constituent [B] is 160 °C or higher as feature, states in Claims 1 through 6.

[Claim 8] Cloth prepreg which designates that at least epoxy resin and/or phenolic resin is contained as the constituent [B] as feature, states in Claim 1 to 7.

[Claim 9] Cloth prepreg which designates that at least glycidyl ether type epoxy resin of epoxy equivalent 400 or greater is contained as constituent [B] as feature, states in Claim 1 to 8.

[Claim 10] Cloth prepreg where constituent [B], designates that it is a thermosetting resin composition which contains thermoplastic resin as feature, states in Claims 1 through 9.

[Claim 11] Cloth prepreg where constituent [B], designates that it is a thermosetting resin composition which contains at least one which is chosen from polyamide, polyether, the polyester, polyimide and polysulfone as feature, states in Claims 1 through 10.

[Claim 12] Cross prepreg where content of constituent [B], a range of 33 to 50 wt% in the total weight of constituent [A] + [B],

いし 1 1 記載のクロスプリプレグ。

【請求項 13】請求項 1 ないし 1 2 に記載のクロスプリプレグを硬化せしめたものをスキンパネルとすることを特徴とするハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロスプリプレグおよびハニカム構造体に関するものである。特に詳しくは、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとして硬化させた際にハニカムコアとの自己接着性に優れるクロスプリプレグおよびハニカム構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。近年、その使用実績を積むに従い、繊維強化複合材料に対する要求特性はますます厳しくなっている。繊維強化複合材料の力学物性や耐久性を十分に引き出すために強度低減に繋がる欠陥を少なくすることが重要である。特に航空機用構造材料や内装材においては、軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。ハニカムコアとしてはアラミドハニカムやアルミニウムハニカムがあるが、特にアラミド紙からなるハニカムコアの両面にプリプレグを積層し、プリプレグそのものの硬化とプリプレグとハニカムコアとの接着を同時に行う、いわゆるコキュア成形によってハニカムサンドイッチパネルを製造することが一般的に行われている。

【0003】ここで、ハニカムコアとスキンパネルとしてのプリプレグ積層体との接着強度は重要であり、従来、フィルム状の構造接着剤をハニカムコアとプリプレグ積層体との間に挟みコキュアする手法が多用されてきた。しかしながら、ハニカムサンドイッチパネルのより一層の軽量化および成形コスト低減の見地から、フィルム接着剤を用いずにハニカムとプリプレグを直接接着する方法が近年求められている。

【0004】しかし、フィルム接着剤を用いずに接着すると、フィルム接着剤中の樹脂量に相当する樹脂が無い場合、フィルム接着剤の代わりにプリプレグに内在する樹脂がハニカムコア側へ成形中に移動しハニカム壁を十分に濡らさねばならず、高接着強度を達成することは難しい課題であった。プ

is states in Claims 1 through 11.

[Claim 13] Honeycomb structure which designates that those which harden cloth prepreg which is stated in Claims 1 through 12 are designated as skin panel as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding cloth prepreg and honeycomb structure. Especially details are something regarding cloth prepreg and honeycomb structure which the occasion where it hardens as skin panel of honeycomb sandwich panel is superior in the self adhesiveness of honeycomb core.

[0002]

[Prior Art] Fiber-reinforced composite material which consists of reinforcing fiber and matrix resin, that from the dynamic property etc which is superior, widely is used in airplane, automobile and industry application. As recently, use actual result is stacked, required property for fiber-reinforced composite material has become more and more harsh. It is important to decrease defect which is connected to strength decrease dynamic property of fiber-reinforced composite material and in order to pull out durability to the fully. Especially regarding structural material and interior material for airplane, case which is used for honeycomb sandwich panel from viewpoint of weight reduction, with the fiber-reinforced composite material as skin panel has increased. There is a aramid honeycomb and a aluminum honeycomb, as honeycomb core, but prepreg was laminated in both sides of honeycomb core which consists of especially aramid paper, with hardening of prepreg itself and it glues of prepreg and honeycomb core simultaneously, producing honeycomb sandwich panel with so-called cocure molding is done generally.

[0003] Here, adhesion strength of prepreg laminate as honeycomb core and skin panel it was important, until recently, structure adhesive of film it put between with the honeycomb core and prepreg laminate and technique which cocure is done was used. But, method which glues honeycomb and prepreg directly from the weight reduction of further of honeycomb sandwich panel or viewpoint of forming cost decrease, making use of film adhesive recently is sought.

[0004] But, without using film adhesive when it glues, because there is not a resin which is suitable to resin quantity in film adhesive, resin which is dwelling to prepreg in place of film adhesive to move while forming to the honeycomb core side and honeycomb wall must be soaked in satisfactory, fact that

リブレグ積層体からハニカムコアの厚み方向に、ハニカムの壁に沿って樹脂が垂れ、あるいはせり上がった状態で硬化した部分をフィレットと呼ぶが、十分な強度を有するフィレットをハニカムコアと上下のスキンパネル間に形成することが困難なのである。

【0005】ハニカム成形に用いることを目的とした炭素繊維を強化繊維とするプリブレグおよびマトリックス樹脂に関する従来技術として以下のものがある。

【0006】USP 4500660には特定のエポキシ樹脂と両末端に官能基を有するブタジエンアクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物にジシアンジアミドを配合したエポキシ樹脂組成物が開示されている。プリブレグとハニカムの自己接着性およびスキンパネルの層間剪断強度の改良を目的としている。

【0007】特開昭58-82755号公報においてはエポキシ樹脂、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエンアクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物に、硬化剤としてジシアンジアミドとジアミノジフェニルスルホンを用いた組成物を用いれば、プリブレグとハニカムコアとの自己接着性が優れること及びハニカムサンドイッチパネル表面板に欠陥を発生させないとの目的が記載されている。

【0008】USP 5557831においてはチキソトロピー性の高い樹脂をハニカムコキュア用クロスプリブレグに用いスキンパネル内部のポロシティを減少させる効果の記載がある。

【0009】しかしこれらの従来技術では、ハニカムコキュア用途に求められる自己接着性を十分有するクロスプリブレグを得ることは困難であった。とりわけ、硬化パネルの耐熱性、強度を犠牲にせず自己接着性を達成することはさらに困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハニカムコアとの自己接着性を大幅に向上し、かつ、硬化した際に、強度、表面平滑性、耐熱性、靱性および耐衝撃性のいずれにも優れた性能を発揮するクロスプリブレグおよびハニカム構造体を提供せんとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決

the high adhesion strength is achieved was difficult problem resin droops from prepreg laminate in thickness direction of honeycomb core along side the wall of honeycomb, or calls portion which is hardened with the state which rises fillet, but fillet which possesses sufficient strength the honeycomb core and forming between skin panel of top and bottom are difficult.

[0005] There are those below as Prior Art regarding prepreg and matrix resin which designate carbon fiber which designates that it uses for honeycomb molding as objective as reinforcing fiber.

[0006] Epoxy resin composition which combines dicyanodiamide of specific epoxy resin and to the reaction product of butadiene acrylonitrile copolymer and epoxy resin which possesses functional group in the both ends is disclosed in United States Patent 4500660. self adhesiveness of prepreg and honeycomb and improvement of interlayer shear strength of the skin panel are designated as object.

[0007] Composition which if jointly uses dicyanodiamide and diamino diphenylsulfone as curing agent is used for butadiene acrylonitrile copolymer of liquid which possesses carboxyl group in the epoxy resin and both ends regarding Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-82755 disclosure and reaction product of epoxy resin, the object where self adhesiveness of prepreg and honeycomb core is superior, does not generate defect in or honeycomb sandwich panel surface sheet is stated.

[0008] There is statement of effect which uses resin where thixotropy is high regarding United States Patent 5557831 for cloth prepreg for honeycomb cocure, decreases the porosity of skin panel interior.

[0009] But with these Prior Art, it was difficult to obtain cloth prepreg which the fully it possesses self adhesiveness which is sought from honeycomb cocure application. Especially, furthermore it was difficult to achieve self adhesiveness the heat resistance of cured panel, with strength as sacrifice.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, self adhesiveness of honeycomb core it is something which the greatly at same time, occasion where it hardens, it tries it will improve, to offer cloth prepreg and honeycomb structure which shows performance which is superior to in each case of strength, surface smoothness, heat resistance and the toughness and impact resistance.

[0011]

[Means to Solve the Problems] This invention, in order to solve

するために、次のような手段を採用する。すなわち、本発明のクロスプリプレグは、少なくとも次の構成要素 [A]、[B] からなり、カバーファクターが93%以上であることを特徴とするものである。

[0012] [A] 強化繊維織物

[B] ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{10} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上となる熱硬化性樹脂組成物

また、本発明のハニカム構造体は、かかるクロスプリプレグを硬化せしめたものをスキンパネルとすることを特徴とするものである。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明は、ハニカムコアとの自己接着性を大幅に向上したクロスプリプレグを提供し、最終的に強度、表面平滑性、耐熱性、靱性および耐衝撃性のいずれにも優れたハニカム構造体を提供するために鋭意検討したところ、強化繊維織物と特定熱硬化性樹脂組成物との組み合わせからなる材料で、かつ、カバーファクターが93%以上であるプリプレグが、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0014】本発明でいうクロスプリプレグのカバーファクターとは、繊維部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。繊維間に形成される隙間である織目が潰れ小さいほどカバーファクターが高くなる。カバーファクターが93%以上のクロスプリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネル内部の欠陥であるポロシティが少ないゆえ剛性、強度に優れたスキンパネルとなり、クライミングドラムピール法にて評価するスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が優れ、また、スキンパネルの表面平滑性が良いハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。また、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック経時変化が少なくなる効果も有する。カバーファクターが不十分な場合は、成形体のスキンパネル表面にピット、スキンパネル内部にポロシティが発生しやすく、クライミングドラムピール強度が小さくなり、プリプレグとしてはタック性の経時変化が大きくなる。また、カバーファクターが大きいとバンスルー特性に優れ耐火性の良い成形板が得られる効果もある。本発明に特に適したカバーファクターの範囲は95%以上であり、さらに好ましくは97.5%以上である。

【0015】カバーファクターは例えば次のようにして測定する。すなわち、まず実体顕微鏡、たとえば株式会社ニコン

this problem, adopts next kind of means. cloth prepreg of, namely, this invention consists of following constituent [A], [B] at least, it is something which designates that cover factor is 93% or higher as feature.

[0012] [A] Reinforcing fiber weave

[B] Thermosetting resin composition where critical stress intensity factor K_{1C} after hardening which is measured on the basis of ASTM D 5045-91 becomes $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ or greater.

In addition, honeycomb structure of this invention is something which designates that those which harden this cloth prepreg are designated as skin panel as feature.

[0013]

[Embodiment of Invention] As for this invention, self adhesive ness of honeycomb core in order to offer honeycomb structure which greatly offers cloth prepreg which improves, is superior to in each case of the finally strength, surface smoothness, heat resistance and toughness and impact resistance when diligent investigation it does, with the material which consists of combination with reinforcing fiber weave and the specific thermosetting resin composition, at same time, prepreg where cover factor is the 93% or higher, is something which investigates fact that this problem is solved at once.

[0014] Cover factor of cloth prepreg as it is called in this invention is ratio which the existence surface area of woven yarn portion occupies in prepreg entirety surface area. When weave mesh which is a gap which is formed between woven yarn collapses, is small cover factor becomes high. cover factor reason stiffness where porosity which is a defect of the skin panel interior cloth prepreg of 93% or higher as skin panel by using, is little, it becomes skin panel which is superior in strength, self adhesiveness of the skin panel and honeycomb core which are appraised with climbing drum peel method is superior, in addition, honeycomb sandwich panel where surface smoothness of skin panel is good can be acquired. In addition, to maintain resin easily it possesses also effect to which tackiness change over time of prepreg decreases at prepreg surface. cover factor in case of insufficient, in skin panel surface of molded article porosity becomes easy to occur, climbing drum peel strength small in pit and skin panel interior, the change over time of tackiness becomes large as prepreg. In addition, when cover factor is large, it is superior in burn through characteristics, there is also an effect to which molded sheet where fire resistance is good is acquired. Range of cover factor which especially is suited for this invention is the 95% or higher, furthermore is preferably 97.5% or higher.

[0015] Cover factor measures for example following way. namely, using stereomicroscope and for example Nikon

製実体顕微鏡 SMZ-10-1 を使用して、クロスプリプレグの裏面側から光を当てながらプリプレグの表面を写真撮影する。これにより、織糸部分は黒く織目部分は白い、織物の透過光パターンが撮影される。光量はハレーションを起こさない範囲に設定する。次に、得られた写真を CCD (charge coupled device) カメラで撮影し、撮影画像を白黒の明暗を表わすデジタルデータに変換してメモリに記憶し、それを画像処理装置で解析し、全体の面積 $S1$ と、白い部分 (織目部分) の面積 $S2$ とから次式のカバーファクター (Cf) を計算する。同様のことを、同じ織物について 10箇所行い、その単純平均値をもってカバーファクターとする。

$$[0016] Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$$

本発明においては、CCDカメラおよび画像処理装置として、株式会社ピアス社製パーソナル画像解析システム LA-525 を使用した。なお、デジタルデータには織糸部分 (黒い部分) と織目部分 (白い部分) との境界に黒と白との中間部分が含まれる。この中間部分を織糸部分と織目部分に区別判定するしきい値を設定する必要がある。そのためモデルとして真のカバーファクターが 75% の格子 (透明な紙に幅 6 mm の黒色テープを縦横に格子状に貼りつけカバーファクターが 75% となるようにしたもの) を作製し、それがカバーファクター 75% として正しく認識されるように規格化を行った。

【0017】以下、構成要素別に本発明を説明する。本発明において構成要素 [A] は強化繊維織物である。強化繊維として、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらの繊維は 2 種以上混合して用いても構わない。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るためには、特に、炭素繊維や黒鉛繊維の使用が好ましい。繊維本来の引張強度やハニカムサンドイッチパネルとしたときの耐衝撃性が高いという面から、ストランド引張強度 4.4 GPa 以上、引張り破断伸び 1.7% 以上の高強度炭素繊維がより好ましい。ここでストランド引張強度は JIS R7601 に基づいて測定したものである。さらに耐衝撃性向上の面から引張伸びが 1.7% 以上である炭素繊維の使用が特に好ましく、引張弾性率 E が 200 GPa 以上、破壊ひずみエネルギーが 4.0 mm · kgf / mm³ 以上であることが好ましい。引張弾性率 E が高い強化繊維を用いることは、自己接着性評価の 1 つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。なお、破壊ひずみエネルギーとは JIS R7601 に準拠して測定したときの引張強度 (σ : kgf / mm²) と、弾性率 E とを用いて、次式: $W = \sigma^2 / 2E$ に基づいて算出する。こうした高強度高伸び炭素繊維として例えば、東レ (株) 製 T700SC や T800H、T1000G 等を使用する

Corporation (DN 69-055-0868) make stereomicroscope SMZ-10-1 first, while allowing to shine light from back side of cloth prepreg, photographing it does the surface of prepreg. Because of this, as for woven yarn portion as for black weave mesh portion it is white, the transmitted light pattern of weave is done photography. It sets light intensity to range which does not cause halation. Next, photography it does photograph which is acquired with the CCD (charge coupled device) camera, it converts photography image to digital data which displays monochromatic light and dark and remembers in memory, analyzes that with image processing equipment, calculates the cover factor (Cf) of next formula from surface area $S1$ of entirety and surface area $S2$ of the white portion (weave mesh portion). Similar thing, concerning same weave it makes cover factor with the 10 site action and simple mean value.

$$[0016] Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$$

Regarding to this invention, you used Pierce Co., Ltd. supplied personal image analysis system LA-525 as CCD camera and image processing equipment. Furthermore, woven yarn portion (black portion) and weave mesh portion (It is white portion) with middle part of black and white is included in boundary to digital data. This middle part it is necessary to set threshold which you distinguish decide into woven yarn portion and weave mesh portion. Because of that in order for true cover factor to produce lattice (In transparent paper black tape of width 6 mm is stuck to lattice in longitudinal and transverse and those which cover factor that tries becomes 75%.) of the 75% as model, that to be recognized correctly as cover factor 75%, the standardization was done.

【0017】 Below, this invention is explained classified by constituent. Regarding to this invention, constituent [A] is reinforcing fiber weave. As reinforcing fiber, it can use glass fiber, carbon fiber, aramid fiber, boron fiber, the alumina fiber and silicon carbide fiber etc. 2 kinds or more mixing, it is possible to use these fiber. In order to obtain molded article where with light weight, durability is higher, especially, use of carbon fiber or graphite fiber is desirable. When making fiber original tensile strength and honeycomb sandwich panel, from aspect where, high strength carbon fiber of strand tensile strength 4.4 GPa or greater and tensile elongation at break 1.7% or higher is more desirable the impact resistance is high. strand tensile strength is something which was measured on basis of JIS R7601 here. Furthermore use of carbon fiber where tensile elongation is 1.7% or higher from the aspect of impact resistance improvement especially is desirable, tensile modulus E it is desirable for 200 GPa or greater and collapsing strain energy to be above 4.0 mm · kgf / mm³. Using reinforcing fiber where tensile modulus E is high is connected to obtaining the high strength in climbing drum peel method which is a one of self adhesiveness appraisal. Furthermore, collapsing strain energy conforming to JIS R7601, when measuring, it calculates making use of with tensile

ことができる。

【0018】強化繊維織物として従来公知の二次元織物を用いることができる。織物組織としては平織、綾織、絡み織、縹子織といった織物が好ましい。平織構造は薄い成形体を造りやすく好ましい。4枚縹子織構造はドレープ性に優れたプリプレグを得やすく好ましい。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が2500~25000本の範囲が好ましい。2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、30000本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは2800~25000本の範囲である。特にフィラメント数5000本以上のものがハニカムスキンパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。同様に繊維束の織度が1500~20000デニールであることが好ましい。1500デニールを下回ると繊維配列が蛇行しやすく、20000デニールを上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。

【0019】多数本の炭素繊維からなる実質的に撚りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメント系を織糸とした織物を用いることは、クロスプリプレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、プリプレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のプリプレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、硬化後のハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上をもたらす好ましい。ここで「実質的に撚りが無い」とは、糸長1mあたりに1ターン以上の撚りが無い状態をいう。特に、実質的にマルチフィラメント系に撚りがなく、集束性がフックドロップ値で100~1000mm、好ましくは100~500mmの範囲にあるマルチフィラメント系からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、プリプレグのタック経時変化抑制およびハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。

【0020】ここでフックドロップ値とは温度23℃、湿度60%の雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径1mm、長さ100mm程度のステンレスワイヤーの上部お

strength (σ : kgf/mm²) and elastic modulus E, on basis of the next formula: $W = \sigma^2 / 2E$. for example Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make T700SC and T800H and T1000G etc can be used as such high strength high elongation carbon fiber.

[0018] Two dimensions weave of prior public knowledge can be used as reinforcing fiber weave. weave such as plain weave, twill, leno weave and satin as the weave is desirable. plain weave structure to make thin molded article is desirable easily. 4-ply satin weave to obtain prepreg which is superior in drape property is desirable easily. woven yarn of weave consists of fiber bundle, but number of filaments in the fiber bundle of one range of 2500 to 25000 is desirable. When it is less than 2500, fiber alignment meander to be easy to do is easy to become cause of strength decrease. In addition, when 30000 is exceeded, resin impregnation is difficult to happen at time of prepreg preparation or when forming. It is a range of more preferably 2800 to 25000. Those above especially number of filaments 5000 are desirable from viewpoint of surface smoothness improvement of honeycomb skin panel. It is desirable for fineness of fiber bundle to be 1500 to 20000 denier in sameway. When it is less than 1500 denier, fiber alignment is easy to do meander, when 20000 denier is exceeded, resin impregnation is difficult to happen at the time of prepreg preparation or when forming.

[0019] To use weave which designates flat carbon fiber multifilament yarn which consists of the carbon fiber of large number and substantially does not have twist as the woven yarn, movement of weave fiber it is small lengthly leaving the cloth prepreg, sinking being packed of surface resin damages to happen difficult, in order to control change over time of tackiness of prepreg, is desirable. In addition, movement of weave fiber is small regarding prepreg which is in midst of forming, sinking being packed of the surface resin damages to happen difficult, brings surface smoothness improvement of the honeycomb sandwich panel after hardening and is desirable. "Substantially there is not a twist." With it, it is state which does not have twist of 1 turn or more in the fiber length per meter here. Especially, there is not a twist substantially in multifilament yarn, bundling property is hook-drop value and it makes movement of weave fiber small and is easy to maintain flat state of woven yarn, from suppression of tackiness change over time of prepreg and the viewpoint of surface smoothness improvement of honeycomb sandwich panel is desirable that the weave which consists of multifilament yarn which is range of 100 to 1000 mm and the preferably 100 to 500 mm is used.

[0020] It is a value where here hook-drop value it hangs carbon fiber bundle vertically with the atmosphere of temperature 23 °C and humidity 60 %, bends 20 to 30 mm of top and

よび下部の20～30mmを曲げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。撓りや振れがあるとこの値が小さくなる。炭素繊維系を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、プリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡させて、炭素繊維系に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により炭素繊維系に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量や接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm以下となり集束性が強すぎると、織物のカバーファクターあるいはプリプレグのカバーファクターを大きくしにくく、プリプレグのタック性の経時変化抑制効果が小さくなる。また、プリプレグの樹脂含浸性が劣りやすい。その結果、スキンパネルの表面ピットや内部のボイドが発生しやすくなり、自己接着性にとっても好ましくない。フックドロップ値が1000mm以上であると炭素繊維系の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなり、また複合材料としての強度低下につながる。炭素繊維マルチフィラメント系が扁平であり、糸厚みが0.05～0.2mm、糸幅/糸厚み比が30以上、織物目付が100～320g/m²である織物を用いることは、クリンプを小さく抑え、織物繊維の動きを小さくし、樹脂含浸後のプリプレグ中の樹脂の動きが少なくタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、こうした扁平な織系を用いることによって通常の織物より繊維密度の高い織物を得ることができ、ハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性も向上するため好ましい。また扁平な織系を用いることはスキンパネルの剛性を高め、内部欠陥であるポロシティの減少効果をもたらす、自己接着性評価法の1つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。クロスプリプレグとしての厚さが、0.15～0.35mmであることは織系の屈曲に基づく凹凸があまり発生せず、ハニカムサンドイッチパネル表面平滑性向上の観点から好ましい。以上のような扁平な炭素繊維マルチフィラメント系を用いた織物は、特開平7-300739に記載の方法にて作製することができる。

【0021】本発明において構成要素[B]は、ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{Ic} が、1.0MPa \cdot m^{1/2}以上となる熱硬化性樹脂組成物である。ここでいうASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{Ic} とは、該硬化樹脂の6mm厚の試験体を作製し、ノッチ付き3点曲げ法によって測定して求められた

bottom of the stainless steel wire of diameter 1 mm and length 100 mm extent in this, applies weight of the 12g on bottom, upper part hooks to fiber bundle, displays with the falling distance of weight after 30 min elapsing. When there is a twisting and warping, this value becomes small. When it makes reinforcing woven fabric which uses carbon fiber yarn, generally carbon fiber in order to prevent step trouble due to being coiled round to roller of filament which can in production step, filament of fiber bundle of the precursor entanglement doing it grants bundling property to carbon fiber yarn. In addition, bundling property is granted to carbon fiber yarn with deposited amount of the sizing agent and glueing of filament. degree of intermingle of filament it is agreeable, it controls bundling property with the deposited amount of sizing agent and extent of glueing. hook-drop value becomes 100 mm or less and when bundling property is too strong, becomes difficult to enlarge cover factor of weave or cover factor of prepreg the change over time suppression effect of tackiness of prepreg small. In addition, resin impregnation property of prepreg being inferior, it is easy. As a result, surface pit of skin panel and void of inside become easy, to occur for self adhesiveness are not desirable. When hook-drop value is 1000 mm or greater, bundling property of carbon fiber yarn is bad either, the feather to be easy to occur weavability is bad or, is connected to the strength decrease in addition as composite material. carbon fiber multifilament yarn is flat, yarn thickness 0.05 to 0.2 mm and yarn width / yarn thickness ratio as for using the weave where 30 or greater and weave weight are 100 to 320 g/m², holds down the crimp small, movement of weave fiber is made small, movement of the resin in prepreg after resin impregnation is little, in order to control the change over time of tackiness, is desirable. In addition, be able to acquire weave where fiber density is higher than conventional weave by using such flat woven yarn, because also surface smoothness of the honeycomb sandwich panel improves, it is desirable. In addition using flat woven yarn raises stiffness of skin panel, brings the reducing effect of porosity which is a internal defect, is connected to obtaining the high strength in climbing drum peel method which is a one of self adhesiveness evaluation method. thickness as cloth prepreg does not occur, as for being a 0.15 to 0.35 mm unevenness which is based on bending of woven yarn excessively, is desirable from viewpoint of honeycomb sandwich panel surface smoothness improvement. Like above it can produce weave which uses flat carbon fiber multifilament yarn, with the technique which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-300739.

[0021] Regarding to this invention, as for constituent [B], critical stress intensity factor K_{Ic} after hardening which is measured on basis of ASTM D 5045-91, is thermosetting resin composition which becomes 1.0 MPa \cdot m^{1/2} or greater. It is a value which critical stress intensity factor K_{Ic} after hardening which is measured on the basis of ASTM D 5045-91 referred to

値である。また、該熱硬化性樹脂とは、熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂であれば特に限定されない。かかる熱硬化性樹脂としては、好ましくはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂等を使用することができるが、とくにエポキシ樹脂が使用される。

【0022】硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、硬化成形体としてのハニカムサンドイッチパネルの自己接着性評価の際、引き剥がし応力下での破壊進展が抑制され、クライミングドラムピール試験において、例えば $15 \text{ ポンド} \cdot \text{インチ} / 3 \text{ インチ}$ 幅以上といった高い剥離強度を示すことを見いだした。ここで、この試験においては昭和飛行機（株）製アラミドハニカム SAH1/8-8.0 をハニカムコアとして使用し、繊維目付 190 g/m^2 、樹脂含有率 44% の炭素繊維強化プリプレグをハニカムコアの上下ともに $(\pm 45^\circ) / (\pm 45^\circ)$ の2枚構成にて対称積層し硬化せしめた試験パネルを用いた。硬化樹脂の破壊靱性値 K_{IC} が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることがより高いクライミングドラムピール強度を得るために好ましく、さらには破壊靱性値 K_{IC} が $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましい。

【0023】硬化樹脂の破壊靱性を向上させるためには、樹脂組成の調節や分子鎖延長剤により架橋密度を低下させたり、組成物中に固形ゴム、液状ゴム、熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂、無機粒子、短繊維等から選ばれる添加剤を配合することができる。特に耐熱性と高靱性化効果の両立の観点から熱可塑性樹脂の添加が最も好ましい。

【0024】一般に固形ゴムは液状ゴムに比べてエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度上昇が大きいので、成形過程の樹脂組成物を適度な粘度レベルに保つために必要な添加量が少なくすみ、比較的成形物の耐熱性を維持できるため好ましい。樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめる。固形ゴムとしてはブタジエンとアクリロニトリルのランダムコポリマーであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体がエポキシ樹脂との相溶性の面から好ましい。アクリロニトリルの共重合比を変化させることでエポキシ樹脂との相溶性を制御できる。さらにエポキシ樹脂との接着性をあげるため

here, produced test specimen of 6 mm thickness of said cured resin, measuring due to notched three-point bending method, was sought. In addition, if said thermosetting resin hardening with energy from heat or light and the electron beam or other outside, is resin which at least forms partially three-dimensional cured product, especially it is not limited. As this thermosetting resin, preferably epoxy resin, phenolic resin, vinyl ester resin, unsaturated polyester resin, cyanate resin, the maleimide resin and polyimide resin etc can be used, but especially epoxy resin is used.

[0022] Case of self adhesiveness appraisal of honeycomb sandwich panel by using thermosetting resin composition where the critical stress intensity factor K_{IC} after hardening is $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ or greater, as cured molding, fact that the high peel strength where collapse spreading under peeling stress was controlled, called above for example $15 \text{ pound} \cdot \text{inch} / 3 \text{ inch}$ width at time of climbing drum peel testing, is shown was discovered. You used Showa Aircraft Industry Co. Ltd. (DN 69-060-0234) make aramid honeycomb SAH1/8-8.0, here, at time of this testing both the top and bottom of honeycomb core $(\pm 45^\circ) / \text{symmetry laminate}$ did carbon fiber reinforced prepreg of fiber weight 190 g/m^2 and the resin content 44% with 2-ply configuration of $(\pm 45^\circ)$ and as honeycomb core you used test panel which is hardened. It is desirable in order to obtain climbing drum peel strength whose it is higher for the critical stress intensity factor K_{IC} of cured resin to be $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ or greater, furthermore it is desirable for critical stress intensity factor K_{IC} to be $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ or greater.

[0023] In order fracture toughness of cured resin to improve, it can decrease, additive which in composition is chosen crosslink density from solid rubber, liquid rubber, the thermoplastic elastomer, thermoplastic resin, inorganic particle and short fiber etc by adjustment and the molecular chain extender of resin composition it can combine. Addition of thermoplastic resin is most desirable from especially heat resistance and the viewpoint of compatibility of highly toughening effect.

[0024] Generally solid rubber because viscosity rise when it melts in epoxy resin in comparison with liquid rubber is large, because addition quantity which is necessary in order to maintain resin composition of molding process at suitable viscosity level less dullness of color, relative heat resistance of molded article can be maintained is desirable. temperature dependence of viscoelasticity function of resin composition is decreased, there being fluctuation of work environment temperature which handles prepreg, handling property is difficult to deteriorate, change over time of tackiness in addition due to the prepreg ageing small makes, surface smoothness of skin panel which is a cured product improves. Is desirable from aspect of compatibility of butadiene and acrylonitrile-butadiene

に官能基を有する固形ゴムがより好ましい。官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などがある。特にカルボキシル基を含有する固形アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。また、水素化ニトリルゴムも耐候性に優れるため好ましい。これら固形ゴムの市販品としてNIPOL 1072、NIPOL 1072J、NIPOL 1472、NIPOL 1472HV、NIPOL 1042、NIPOL 1043、NIPOL DN631、NIPOL 1001、ZETPOL 2020、ZETPOL 2220、ZETPOL 3110（以上、日本ゼオン（株）製）等を使用することができる。

【0025】ゴムが官能基を有し熱硬化性樹脂との混合中に反応し、幾らかの高分子量化や分岐構造を形成することは、プリプレグ放置によるタック性の経時変化を抑え、硬化後のスキンパネルの表面平滑性を高めるため好ましい。特にこうした予備反応を積極的に用いる場合は、優れた表面平滑性を与えプリプレグのタック経時変化を効果的に抑制するために必要な添加量が、予備反応させない場合に比較して少量でよい。例えば、予備反応を意図しない場合に固形ゴムを7重量%添加して達成できるプリプレグのタック性、成形板の表面平滑性を、積極的に固形ゴムと熱硬化性樹脂を加熱下にて予備反応させれば固形ゴム3重量%程度の添加にて達成できる。予備反応は通常加熱下の混合によって行い、70℃以上の温度で30分以上混合することが表面平滑性向上やタック経時変化抑制に効果的であり好ましい。より好ましくは70℃以上の温度で1時間以上混合することである。但し、予備反応を進めすぎると樹脂粘度が高くなりすぎ、フィルム化や繊維への含浸などのプリプレグ作製に必要なプロセスにとって不利となることもある。したがって、さらに好ましい予備反応条件は70～85℃の温度範囲にて1～3時間混合することである。固形ゴムをエポキシ樹脂と予備反応させる際はエポキシ樹脂として官能基数の少ないものとまず反応させ、次いで官能基数の多い、例えば4官能のエポキシを混合することが増粘程度を制御しやすいため好ましい。同様の理由にて4官能以上の官能基数を有するエポキシ樹脂はエポキシ組成中の60%以下であることが好ましい。

【0026】改質剤として熱可塑性エラストマーを添加する

copolymer which is a random copolymer of acrylonitrile epoxy resin as solid rubber. copolymerization ratio of acrylonitrile compatibility of epoxy resin can be controlled by the fact that it changes. Furthermore solid rubber which possesses functional group in order to increase the adhesiveness of epoxy resin is more desirable. As functional group, there is a carboxyl group, a amino group and a hydroxyl etc. solid acrylonitrile-butadiene rubber which contains especially carboxyl group is desirable. In addition, because also hydrogenated nitrile rubber is superior in weather resistance, it is desirable. Nipol 1072, Nipol 1072J, Nipol 1472, Nipol 1472 HV, Nipol 1042, Nipol 1043, the Nipol DN631, Nipol 1001, Zetpol 2020, Zetpol 2220 and Zetpol 3110 (Above, Nippon Zeon Co. Ltd. (DN 69-054-4911) Ltd. make) etc can be used as commercial product of these solid rubber.

【0025】Rubber has functional group and reacts while mixing with thermosetting resin, so molecular weight raising and forming branched structure hold down change over time of tackiness due to the prepreg ageing, in order to raise surface smoothness of skin panel after hardening, are desirable. Especially, when such preparatory reaction is used positively, surface smoothness which is superior is given and addition quantity which is necessary in order to control the tackiness change over time of prepreg is effective, may be trace by comparison with case where preparatory reaction it does not do. 7 wt% adding solid rubber when for example preparatory reaction is not intended, if the tackiness of prepreg which it can achieve, surface smoothness of molded sheet, positively preparatory reaction it does solid rubber and thermosetting resin under heating, it can achieve with addition of solid rubber 3 wt% extent. preparatory reaction does with mixture under normality heating fact that the 30 min or more it mixes with temperature of 70 °C or higher is effective in surface smoothness improvement and suppression of tackiness change over time and it is desirable. It is 1 hour or more to mix with temperature of more preferably 70 °C or higher. However, when preparatory reaction is advanced too much, resin viscosity becomes too high, there are also times when it becomes disadvantageous for the process which is necessary for impregnation or other prepreg preparation to film formation and the fiber. Therefore, furthermore desirable preparatory reaction condition is 1 to 3 hours to mix with the temperature range of 70 to 85 °C. solid rubber epoxy resin and case where preparatory reaction it does reacting with those where number of functional groups is little as epoxy resin first, number of functional groups being many next, mixing epoxy of for example quaternary damages to control increased viscosity extent easily and is desirable. As for epoxy resin which possesses number of functional groups of four functionalities or more in similar reason it is desirable to be a 60 % or lower in epoxy composition.

【0026】Also it is desirable to add thermoplastic elastomer as mo

ことも好ましい。特にポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましく配合される。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを配合したエポキシ樹脂組成物を用いると、優れたタック性の経時安定性を示しながら、ドレープ性、強化繊維への含浸性にも優れたプリプレグとなる。このような効果を得るためには、ポリエステル系またはポリアミド系エラストマーを熱硬化性樹脂100重量部に対して1~20重量部配合することが好ましい。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーの融点は熱硬化性樹脂組成物の硬化後の耐熱性に影響を与えるため、100℃以上であることが好ましく、さらには140℃以上であることが好ましい。

【0027】構成要素[B]として、熱硬化性樹脂を主成分とし熱可塑性樹脂を添加することは、ゴム、エラストマー類の添加に比較して弾性率や耐熱性の低下が小さく好ましい。特に未硬化状態の熱硬化性樹脂に溶解する熱可塑性樹脂を添加することは、樹脂調整時や成形時に溶解しない熱可塑性樹脂微粒子を用いるより靱性向上効果が大きいこと好ましい。特に、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との組み合わせとして、一旦、熱可塑性樹脂が溶解した後、硬化過程においてミクロ相分離構造を形成するものを選択することが靱性向上効果が大きくさらに好ましい。この相分離構造のドメインの大きさ(両相連続構造の場合は相分離構造周期)は、強化繊維を高濃度に含む複合材料とするため10μm以下が好ましく、高靱性化効果が大きいという観点から0.1μm以上が好ましい。

【0028】こうした熱可塑性樹脂添加剤として具体的にはポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、共重合ナイロン、ダイマー酸系ポリアミド等を使用することができるが、特に、耐熱性や弾性率の低下が少なく靱性向上効果が大きいという観点から、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド等のエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の添加がより好ましい。また、これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは靱性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などを使用することができる。

【0029】熱可塑性樹脂改質剤の数平均分子量は、1万以上であることが少量の添加において高靱性化効果をもたらす

modifier, thermoplastic elastomer of especially polyester or polyamide is combined desirably. When epoxy resin composition which combines thermoplastic elastomer of polyester or polyamide is used, while showing stability over time of tackiness which is superior, it becomes prepreg which is superior even in impregnability to drape property and reinforcing fiber. In order to obtain this kind of effect, it is desirable vis-a-vis the thermosetting resin 100 parts by weight polyester or polyamide elastomer 1 to 20 parts by weight to combine. As for melting point of thermoplastic elastomer of polyester or polyamide in order to produce effect on heat resistance after hardening thermosetting resin composition, it is desirable to be a 100 °C or higher, furthermore it is desirable to be a 140 °C or higher.

[0027] As constituent [B], thermosetting resin is designated as main component and as for adding the thermoplastic resin, decrease of elastic modulus and heat resistance is desirable small by comparison with addition of rubber and elastomer. To add thermoplastic resin which is melted in thermosetting resin of especially unhardened state, rather than using time of resin preparation and when forming thermoplastic resin fine particle which is not melted, it is desirable because toughness improved effect is large. Especially, toughness improved effect to be large furthermore it is desirable to select those which form microphase separated structure after once, thermoplastic resin melts as combination with thermosetting resin and thermoplastic resin, in curing step. As for size (In case of both phases continuous structure phase separated structure cycle) of domain of this phase separated structure, in order to make the composite material which includes reinforcing fiber in high concentration 10 μm or less is desirable, the 0.1 μm or greater is desirable from viewpoint that highly toughening effect is large.

[0028] Poly(vinyl formal), poly vinyl butyral, poly vinyl alcohol, polyethylene oxide, polymethylmethacrylate, poly acrylamide, the copolymerized nylon and dimer acid polyamide etc can be used concretely as such thermoplastic resin additive, but from viewpoint that, especially, decrease of heat resistance and the elastic modulus to be little toughness improved effect is large, addition of thermoplastic resin which belongs to polysulfone, polyether sulfone, polyetherimide and polyamide or other engineering plastic is more desirable. In addition, it is desirable from viewpoint of environmental resistance maintenance of toughness improvement and cured resin for these thermoplastic resin to have reactivity of the thermosetting resin. Especially, carboxyl group, amino group and hydroxyl etc can be used as the desirable functional group.

[0029] Number average molecular weight of thermoplastic resin modifier is desirable from viewpoint that being a 10,000 or

という観点から好ましい。しかし、数平均分子量が4千から1万のオリゴマ領域であっても添加に伴う粘度上昇がポリマに比較して小さいため大量に添加することができ、かえって高靱性化効果が大きい場合もあり好ましい。特に耐熱性の高いエンジニアリングプラスチック構造を有するオリゴマの場合、多量に添加しても樹脂全体の耐熱性を損なわないためオリゴマ領域の分子量であって良く、とりわけ反応性末端を有する場合に優れた高靱性化効果が得られやすい。

【0030】ゴム、エラストマー類の添加は靱性向上の反面、樹脂の弾性率や耐熱性を低下させやすいため、添加量を組成物中の5重量%以下とすることが好ましい。一方、熱可塑性樹脂添加の場合、比較的硬化樹脂の弾性率や耐熱性を低下させずに靱性向上効果が得られるため使用量を組成物中の25重量%程度まで増やすことができる。少なすぎる場合は靱性向上効果が小さく、25重量%を越える場合、樹脂粘度上昇による作業性の低下が著しい。その意味で3~20重量%の範囲であることがより好ましい。

【0031】その他、構成要素[B]が硬化樹脂の破壊靱性を損なわない程度に無機粒子を含有しても良い。タルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等を使用することができる。これらの無機粒子は、レオロジー制御すなわち増粘やチキソトロピー性付与効果が大きい。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際にチキソトロピー性発現効果が大きいことが知られているが、そのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば一次粒径の平均値は5~40nmの範囲にあるものがアエロジル(日本アエロジル(株)製)の商標にて市販されている。一次粒径が40nm以下と細かいことが十分な増粘効果を与えるため好ましい。粒径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては50~400m²/gの範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは樹脂の増粘効果、チキソトロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。有機粒子の添加も耐熱性を落とさない範囲であればよい。

greater brings highly toughening effect at time of adding trace. But, number average molecular weight oligomer region of 10,000 being from 4000, because the viscosity rise which accompanies addition it is small by comparison with the polymer when it is possible to add to large scale, highly toughening effect is larger rather, it is and is desirable. Especially, in case of oligomer which possesses engineering plastic structure where the heat resistance is high, adding to large amount, because it does not impair the heat resistance of resin entirety, it is good being a molecular weight of oligomer region, highly toughening effect which is superior when especially it possesses reactive end is easy to be acquired.

【0030】 Addition of rubber and elastomer while it is a toughness improvement, decreasing, damages elastic modulus and heat resistance of resin easily, it is undesirable to designate addition quantity as 5 wt% or less in composition. On one hand, in case of thermoplastic resin addition, because relative elastic modulus and the heat resistance of cured resin without decreasing, toughness improved effect is acquired, it is possible to increase amount used to 25 wt% extent in composition. It is too little, when, toughness improved effect is small, when it exceeds 25 wt%, decrease of workability with resin viscosity rise is considerable. It is more desirable to be a range of 3 to 20 wt% in that sense.

【0031】 In addition, it is good to extent where constituent [B] does not impair the fracture toughness of cured resin containing inorganic particle. talc, aluminum silicate, fine particulate state silica, calcium carbonate, mica, montmorillonite (DANA 71.3.1a.2), the smectite, carbon black, silicon carbide and alumina hydrate etc can be used. As for these inorganic particle, rheological control namely increased viscosity and thixotropy imparting effect are large. As for fine particulate state silica it is known even among them that thixotropy-manifesting effect is large the occasion where it adds to resin composition but, temperature dependence of viscoelasticity function of resin composition is decreased not to be only that, there being fluctuation of work environment temperature which handles prepreg, the handling property is difficult to deteriorate, change over time of tackiness in addition due to prepreg ageing small makes, surface smoothness of skin panel which is a cured product improving, in order to give effect which is superior in self adhesiveness to honeycomb core is desirable. As for mean value of for example primary particle diameter those which are in range of 5 to 40 nm are marketed with trademark of Aerosil (Nippon Aerosil Co. Ltd. (DN 69-070-2188) make) as fine particulate state silica which designates silicon dioxide as basic skeleton. Because primary particle diameter 40 nm or less detailed thing gives satisfactory thickening effect, it is undesirable. You appraise particle diameter with electron microscope. Those of range of 50 to 400 m²/g are desirable as specific surface area. It can use

【0032】構成要素【B】に好ましい熱硬化性樹脂としてまずエポキシ樹脂を使用することができる。特に、アミン類、フェノール類、炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、アミン類を前駆体とするグリシジルアミン型エポキシ樹脂としてテトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジリアミノクレゾールの各種異性体を使用することができる。テトラグリシジリアミノジフェニルメタンは耐熱性に優れるため航空機構造材としての複合材料用樹脂として好ましい。

【0033】フェノールを前駆体とするグリシジリエーテル型エポキシ樹脂も好ましい。ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂を使用することができる。なかでもエポキシ当量400以上のグリシジリエーテル型エポキシ樹脂を用いることにより、プリプレグが硬化してなるスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が高くなるため好ましい。

【0034】液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂は低粘度であるために、他のエポキシ樹脂や添加剤の配合に好ましい。

【0035】固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比較し架橋密度の低い構造を与えるため耐熱性は低下させるが、より靱性の高い構造を得させるため適宜配合して好ましく用いられる。特に、スキンパネルとハニカムコアとの自己接着性を向上せしめたりプリプレグのタック性経時変化を抑制する効果があり、また樹脂粘度を高めパネルの表面樹脂を確保することにより表面平滑性を高めるため好ましい。

【0036】ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、低吸水性かつ高耐熱性の硬化樹脂を与えるため好ましい。また、ジフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂も低吸水性の硬化樹脂を与えるため好適に用いられる。

those where surface of silica is covered with the silanol group generally, but hydrogen of silanol group to use hydrophobicity fine particulate state silica which is substituted with methyl group, octyl group and dimethylsiloxane etc thickening effect of the resin, aspect of thixotropy stabilization and water resistance of molded article, the dynamic property which is represented in compressive strength it is more desirable from the surface which improves. If it should have been a range which addition of organic particle does not drop heat resistance.

[0032] Epoxy resin can be used first as desirable thermosetting resin in constituent [B]. Especially, epoxy resin which designates compound which possesses the amines, phenols and carbon-carbon double bond as precursor is desirable. Concretely, various isomer of tetra glycidyl diamino diphenylmethane, triglycidyl -p-aminophenol and triglycidyl amino cresol can be used as glycidyl amine type epoxy resin which designates amines as precursor. tetra glycidyl diamino diphenylmethane because it is superior in heat resistance, is desirable as the resin for composite material as airplane structural material.

[0033] Also glycidyl ether type epoxy resin which designates phenol as precursor is desirable. bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, bisphenol S type epoxy resin, phenol novolac type epoxy resin, cresol novolac type epoxy resin and resorcinol type epoxy resin can be used. prepreg hardening by using glycidyl ether type epoxy resin of epoxy equivalent 400 or greater even among them, because self adhesiveness of skin panel and honeycomb core which become becomes high is desirable.

[0034] Bisphenol A type epoxy resin of liquid, bisphenol F type epoxy resin and resorcinol type epoxy resin because it is a low viscosity, are desirable in other epoxy resin and combination of the additive.

[0035] In order as for bisphenol A type epoxy resin of solid, by comparison with liquid state bisphenol A type epoxy resin, to give structure where crosslink density is low, heat resistance decreases, but in order to obtain structure where toughness is higher, combining appropriately, it is used desirably. Especially, there is an effect which self adhesiveness of skin panel and the honeycomb core improves, controls tackiness change over time of prepreg, in addition raises the resin viscosity and in order to raise surface smoothness, by guaranteeing surface resin of panel it is desirable.

[0036] Epoxy resin which possesses naphthalene skeleton, in order to give cured resin of the low moisture absorption and high heat resistance, is desirable. In addition, because also biphenyl type epoxy resin, dicyclopentadiene type epoxy resin and biphenyl fluorene type epoxy resin give cured resin of low moisture absorption, it is used for ideal.

【0037】これらエポキシ樹脂は単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよい。少なくとも2官能のエポキシ樹脂および3官能以上のエポキシ樹脂を配合することは、樹脂の流動性と硬化後の耐熱性を兼ね備えるものとするため好ましい。特にグリシジルアミン型エポキシとグリシジルエーテル型エポキシの組合わせは、耐熱性、耐水性とプロセス性の両立を可能にするため好ましい。また、少なくとも室温で液状のエポキシ樹脂1種と室温で固形状のエポキシ樹脂1種とを配合することは、プリプレグのタック性とドレープ性を適切なものとするため好ましい。フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は耐熱性が高く吸水率が小さいため、耐熱耐水性の高い樹脂を与えるため好ましい。これらを配合することによって、耐熱耐水性を高めつつプリプレグのタック性、ドレープ性を調節することができる。

【0038】エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物であればこれを用いることができる。好ましくは、アミノ基、酸無水物基、アジド基を有する化合物が使用される。より具体的には、例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などを使用することができる。芳香族ジアミンを硬化剤として用いると、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特にジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は耐熱性の良好な硬化物を得るため最も好ましく使用される。その添加量は化学量論的に当量となるよう添加することが好ましいが、場合によって、例えば当量比0.7~0.8附近を用いると高弾性率樹脂が得られるため好ましい。これらの硬化剤は単独で使用しても併用してもよい。また、ジシアンジアミドと尿素化合物、例えば3,4-ジクロロフェニル-1,1-ジメチルウレアとの組合せ、あるいはイミダゾール類を硬化剤として用いると比較的低温で硬化しながら高い耐熱耐水性が得られるため好ましい。酸無水物にて硬化することはアミン化合物硬化に比べ吸水率の低い硬化物を与えるため好ましい。その他、これらの硬化剤を潜在化したもの、例えばマイクロカプセル化したものを用いれば、プリプレグの保存安定性、特にタック性やドレープ性が室温放置しても変化しにくいから好ましい。

[0037] It is well using these epoxy resin and appropriately combining with theal one, it is possible to use. At least to combine epoxy resin of bifunctional epoxy resin and trifunctional or greater, it is undesirable in order fluidity of resin and holds heat resistance afterhardening to make. Especially glycidyl amine type epoxy and combination of glycidyl ether type epoxy, in order to make the compatibility of heat resistance, water resistance and processability possible, are desirable. In addition, at least with room temperature to combine with epoxy resin 1 kind of the liquid and epoxy resin 1 kind of solid state with room temperature, it is desirable in order to designate tackiness of prepreg and drape property as appropriate ones. phenol novolac type epoxy resin and cresol novolac type epoxy resin because heat resistance to be high moisture absorption is small, in order to give resin where heat resistance water resistance is high are desirable. While raising heat resistance water resistance, by combining these, tackiness of prepreg you can adjust drape property.

[0038] As curing agent of epoxy resin, if it is a compound which possesses active group which can react with epoxy group, this can be used. compound which possesses preferably, amino group, acid anhydride group and the azido group is used. more concretely, various isomer of for example dicyanodiamide, diamino diphenylmethane and the diamino diphenylsulfone, amino benzoic acid esters and various acid anhydride, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid hydrazide, the carboxylic acid amide, polymercaptan and like boron trifluoride ethylamine complex Lewis acid complex etc like phenol novolac resin, the cresol novolac resin, polyphenol compound, imidazole derivative, aliphatic amine, tetramethyl guanidine, thiourea-modified amine and the methyl hexahydrophthalic acid anhydride can be used. When it uses aromatic diamine, as curing agent satisfactory epoxy resin cured product of the heat resistance is acquired. Various isomer of especially diamino diphenylsulfone are most desirably used in order to obtain satisfactory cured product of heat resistance. As for addition quantity in order to become equivalent in stoichiometric, it is undesirable to add, but when it uses near for example equivalent ratio 0.7 to 0.8, with when, because the high elastic modulus resin is acquired, it is desirable. These curing agent using with alone, are possible to jointly use. In addition, while combination or imidazoles with dicyanodiamide and the urea compound and for example 3,4-dichlorophenyl-1,1-dimethyl urea when it uses as curing agent hardening with the relatively low temperature, because high heat resistance water resistance is acquired, it is desirable. To harden with acid anhydride, it is desirable in order to give cured product where moisture absorption is low in comparison with amine compound hardening. In addition, thing and for example microencapsulation which if these curing agent potentiating are done those which are done are used, storage stability of prepreg, the especially tackiness and drape property leaving room

【0039】また、これらエポキシ樹脂と硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効である場合がある。

【0040】構成要素【B】の熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂も好ましく用いられる。フェノール樹脂は難燃性が高く、内装材や建材として好ましい。特に航空機内装材としてハニカムサンドイッチパネルは軽量ながら強いいため好ましいが、フェノール樹脂をスキンパネルのマトリックス樹脂とすれば、火災時の難燃性、低発煙性に優れるため好んで用いられる。一般に、熱硬化性フェノール樹脂は、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、あるいは、さらに、アルキルフェノールのベンゼン環の一部がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルフェノール等の各種フェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類との縮合反応によって合成される。熱硬化性フェノール樹脂は、その合成時の触媒によって二種類に大別され、その一方は酸性触媒によって合成されるノボラック型フェノール樹脂であり、他方は、塩基性触媒によって合成されるレゾール型フェノール樹脂であるが、本発明には両方を用いることができる。ノボラック型フェノール樹脂は、加熱硬化に際し、触媒としてヘキサメチレンテトラミン等のアミン系硬化剤を必要とするが、レゾール型フェノール樹脂は加熱のみでも硬化する。酸触媒を添加すれば、より低温でレゾール型フェノール樹脂を硬化させることができる。また、アンモニアレゾール型フェノール樹脂やベンゾオキサジン型フェノール樹脂も好ましい。ベンゾオキサジン型フェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とアミン類から合成されるオキサジン環を有する樹脂である。開環重合により硬化するゆえ縮合水の発生がなく成形体にボイドが生じにくい。したがって、高強度の成形体を得やすく好ましい。フェノール類としてビスフェノールを選択すれば2官能となる。原料のビスフェノールとしてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェニル、ジヒドロキシベンゾフェノン、ジフェニルフルオレン等の種々の構造を用いることができる。また、ナフトール、ナフトジオールのような多環フェノール類も原料として用い得る。

【0041】フェノール樹脂は、溶媒や水に溶解あるいは分散されたものが多いが、固形分濃度が高いほど成形物にボイドが発生しにくいため本発明には好ましい。特に固形分が70重量%以上、さらには80重量%以上のものが好ましい。

temperature it changes and because it is difficult, it is desirable.

[0039] In addition, preparatory reaction are done also to combine those which in the composition it is possible these epoxy resin and curing agent or those parts. This method are times when it is effective to viscosity adjustment and storage stability improvement.

[0040] Also phenolic resin is desirably used as thermosetting resin of constituent [B]. phenolic resin flame resistance is high, is desirable as interior material and building material. Especially, because honeycomb sandwich panel light weight and others is strong as the airplane interior material it is desirable, if, but it designates phenolic resin as matrix resin of the skin panel, because flame resistance at time of fire, it is superior in low smoke emission property, liking, it is used. Generally, thermosetting phenolic resin is synthesized phenol, cresol and the xylitol or other alkylphenol, or, furthermore, by condensation reaction of alkyl halide phenol or other various phenols and the formaldehyde, acetaldehyde and furfural or other aldehydes where portion of benzene ring of the alkylphenol is substituted with halogen atom thermosetting phenolic resin is roughly classified by two kinds by catalyst of that synthetic time, on other hand it is a novolac type phenolic resin which is synthesized by acid catalyst, other is resole type phenolic resin which is synthesized by the basic catalyst, but both can be used to this invention. novolac type phenolic resin needs hexamethylene tetramine or other amine type curing agent in case of thermosetting, as catalyst, but the resole type phenolic resin hardens even only heating. If acid catalyst is added, from resole type phenolic resin can be hardened with low temperature. In addition, also ammonia resole type phenolic resin and benzoxazine type phenolic resin are desirable. benzoxazine type phenolic resin is resin which possesses oxazine ring which is synthesized from phenols and aldehydes and amines. Because it hardens with ring opening polymerization, there is not occurrence of condensed water and void is difficult to occur in the molded article. Therefore, to obtain molded article of high strength it is desirable easily. If bisphenol is selected as phenols, it becomes bifunctional. bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, biphenyl, dihydroxy benzophenone and biphenyl fluorene or other various structure can be used as bisphenol of starting material. In addition, it can use polycyclic phenols like naphthol and naphtho diol as the starting material.

[0041] As for phenolic resin, melting or those which dispersion are done are many in solvent or water, but because void is difficult to occur in the extent molded article where solid component concentration is high it is desirable in this invention. Especially solid component 70 weight % or more, furthermore those of 80 weight % or more is desirable.

[0042] 構成要素[B]の熱硬化性樹脂としてシアネート樹脂も好ましく用いられる。シアネート樹脂とは、ビスフェノールやフェノールノボラックに代表されるような多価フェノールのシアン酸エステルである。一般にエポキシ樹脂より、耐熱性が良好であり吸水率が低いため、吸水高温状態での特性が重視される場合に好ましい。構成要素[B]の熱硬化性樹脂として、マレイミド基を分子中に平均して2個以上有するマレイミド樹脂も、耐熱性が良好であり好ましい。その他、ポリイミド樹脂、ビニル基やアリル基を有する樹脂、例えばビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を構成要素[B]として用いることもできる。

[0043] 硬化樹脂のガラス転移温度(T_g)が160°C以上となる熱硬化性樹脂組成物を用いることは、ハニカムサンドイッチパネルに十分な耐熱性を付与できるため好ましい。

[0044] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記の添加剤の他に、反応性希釈剤、鎖延長剤、酸化防止剤などの添加物を含むことができる。

[0045] 具体的には、欧州特許第475611号公報(対応特開平6-93103号公報)に記載されたような反応性シリコンなどは硬化樹脂の靱性、延性を向上させ、未硬化樹脂の流動性の調節に効果的であり好ましい。

[0046] 反応性希釈剤としては、1官能のエポキシ化合物が好ましく用いられる。具体的には、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-se-c-ブチルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルグリシジルエーテルなどを使用することができる。

[0047] 鎖延長剤としては、ビスフェノール類が好ましく用いられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノールなどを使用することができる。鎖延長剤を用いることで樹脂靱性が向上し、自己接着性がより優れたハニカムサンドイッチパネル用プリプレグを得ることができる。

[0048] 酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、ブチル化ヒドロキシアニソール、トコフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3,3'-チオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤が好ましく用いられる。

[0049] 本発明においては、プリプレグ中の樹脂含量が33~50重量%の範囲が好ましい。樹脂含量が33重量%

[0042] Also cyanate resin is desirably used as thermosetting resin of constituent [B]. cyanate resin, it is a cyanate ester of kind of polyhydric phenol which is represented in the bisphenol and phenol novolak. heat resistance is satisfactory than epoxy resin, generally and because moisture absorption is low, it is desirable when characteristic with absorbing water high temperature state is seriously considered. As thermosetting resin of constituent [B], averaging maleimide group in molecule, 2 or more the maleimide resin which it possesses, heat resistance is satisfactory and it is desirable. In addition, it is possible also to use resin, for example vinyl ester resin and the unsaturated polyester resin which possess polyimide resin and vinyl group or allyl group as constituent [B].

[0043] To use thermosetting resin composition where glass transition temperature (T_g) of cured resin becomes 160 °C or higher, it is desirable because sufficient heat resistance can be granted to honeycomb sandwich panel.

[0044] To thermosetting resin composition of this invention, too other than above-mentioned additive, is possible fact that reactive diluent, chain extender and antioxidant or other additive are included.

[0045] Kind of reactivity silicone etc which concretely, is stated in European Patent 475611 disclosure (Corresponding Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-93103 disclosure) improving toughness of cured resin, ductility, it is a effective in the adjustment of flow property of uncured resin and it is desirable.

[0046] As reactive diluent, it can use epoxy compound of one functional group desirably. Concretely, butyl glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, cresyl glycidyl ether, p-s-butyl glycidyl ether and the p-t-butyl glycidyl ether etc can be used.

[0047] As chain extender, it can use bisphenols desirably. Concretely, bisphenol A, bisphenol S and fluorene bisphenol etc can be used. resin toughness improves by fact that chain extender is used, prepreg for the honeycomb sandwich panel where self adhesiveness is superior can be acquired.

[0048] As antioxidant, it can use 2,6-di-t-butyl-p-cresol (BHT), butyrate hydroxyanisole, tocopherol or other phenol type antioxidant, dilauryl 3,3'-thio dipropionate and distearyl 3,3'-thio dipropionate or other sulfurous antioxidant desirably.

[0049] Regarding to this invention, resin content in prepreg range of 33 to 50 wt% is desirable. When resin content is 33

以下の場合、プリプレグのタック性が劣りやすく、スキンパネル上の表面ピットや樹脂かすれ、およびスキンパネル内のポロシティが発生しやすくハニカムコアとの自己接着性が低下する。また、樹脂含量が50重量%を超えるとプリプレグ作製時や成形時に樹脂流出が起こりやすいという懸念点があり、また成形体の重量が増えるため軽量化の利点が小さくなる。特に好ましくは樹脂含量が35～45重量%の範囲である。

【0050】プリプレグの製造方法として、マトリックス樹脂を溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウエット法と、加熱により樹脂を低粘度化し含浸させるホットメルト法（ドライ法）などの方法を使用することができる。ホットメルト法は、強化繊維とエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを両側あるいは片側から重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸させプリプレグを作製する方法であり、樹脂含有量やプリプレグ厚みを制御しやすく、また、樹脂含浸時の圧力および温度の選択によりカバーファクターの高いプリプレグを得やすく、タック性の経時変化の少ないプリプレグを与え、成形板の表面平滑性を向上させるためより好ましい。

【0051】ハニカムコアとしては軽量でありながら高強度の構造体を形成できる点で、フェノール樹脂を含浸させたアラミド紙からなるハニカムコアが特に好ましく用いられる。セルサイズは3～19mmの範囲が一般に用いられる。他にアルミハニカム、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）ハニカム、グラファイトハニカム、ペーパーハニカム等を用いてもよい。

【0052】ハニカムサンドイッチパネルを作製するためには、強化繊維とマトリックスとなる樹脂からなるプリプレグをハニカムコアの両面に数枚積層し、プリプレグ中の樹脂を硬化させながらハニカムコアに接着させる方法にて成形する。

【0053】ハニカムサンドイッチパネルの成形方法として、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等を使用することができるが、高性能のハニカムサンドイッチパネルを得るためにはオートクレーブ成形が特に好ましい。一方、成形サイクルを短くし、高品位の表面平滑性を得るためにはプレス成形がより好ましい。

【0054】ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとハニカムコア間の自己接着性はASTM D1781-76に従いクライミングドラムピール強度（CDP）を用い評価

wt% or less, tackiness of prepreg being inferior, its easy, porosity inside surface pit and resin blur, and skin panel on the skin panel decreases to occur self adhesiveness of honeycomb core easily. In addition, when resin content exceeds 50 wt%, there is an anxiety point that, at time of prepreg preparation and resin outflow is easy to happen when forming, in addition because weight of molded article increases, the benefit of weight reduction becomes small. particularly preferably resin content is range of 35 to 45 wt%.

[0050] As manufacturing method of prepreg, melting matrix resin in solvent, wet method which viscosity reduction it does, it impregnates, and resin viscosity reduction is done and with heating hot melt method (dry method) or other method which is impregnated can be used. As for hot melt method, reinforcing fiber and epoxy resin composition on mold release paper or other film which coating is done from both sides or one side to pile up, Impregnating resin by heating and pressurizing doing, it is a method which produces prepreg, it is easy to control resin content and prepreg thickness, in addition, to obtain prepreg where cover factor is high with theselection of pressure and temperature at time of resin impregnation, it is easy, it gives the prepreg where change over time of tackiness is little, in order surface smoothness of molded sheet to improve compared to, it is desirable.

[0051] Although being a light weight, as honeycomb core in point which can form the structure of high strength, especially it can use honeycomb core which consists of the aramid paper which impregnates phenolic resin desirably. cell size is used range of 3 to 19 mm generally. In other things making use of aluminum honeycomb, glass fiber-reinforced plastic (GFRP) honeycomb, graphite honeycomb and the paper honeycomb etc it is good.

[0052] In order to produce honeycomb sandwich panel, while several layers laminate doing prepreg which consists of resin which becomes reinforcing fiber and matrix in the both sides of honeycomb core, hardening resin in prepreg, it forms with the method which it glues to honeycomb core.

[0053] As molding method of honeycomb sandwich panel, autoclave molding and compression molding etc which use the vacuum bag molding and vacuum bag can be used, but in order to obtain high performance honeycomb sandwich panel, the autoclave molding especially is desirable. On one hand, molding cycle is made short, in order to obtain surface smoothness of the high quality, compression molding is more desirable.

[0054] You appraised skin panel of honeycomb sandwich panel and self adhesiveness between honeycomb core making use of climbing drum peel strength (CDP) in accordance with ASTM

した。クロスプリプレグの積層構成は、ハニカムコアの上下ともに $(\pm 45^\circ)$ / $(\pm 45^\circ)$ の2プライの対称積層とした。硬化は $1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 180°C まで昇温し、同温で2時間保持する条件でオートクレーブ内で行った。その際、まず、ナイロンバッグをアルミニウムツール板上の積層体にかぶせ、バッグ内を真空状態に保った状態でオートクレーブに入れ、次に $1.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ まで圧力を与えたところでバッグ内の真空を常圧に戻し、その後 $3\text{ kg}/\text{cm}^2$ まで昇圧してから昇温を行った。なお、この試験に用いるハニカムコアとしては、アラミドハニカム（昭和飛行機（株）製：SAH1/8-8.0、厚み 12.7 mm ）を用いた。

[0055]

【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明する。

実施例 1

ビスフェノールA型固形エポキシ（油化シェルエポキシ（株）製Ep1001、エポキシ当量467）45重量部、ビスフェノールA型液状エポキシ（油化シェルエポキシ（株）製Ep828、エポキシ当量189）35重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学工業（株）製ELM434）20重量部、水酸基末端ポリエーテルスルホン（三井東圧（株）製5003P）30重量部を加えニーダー中で 130°C にて2時間混練した。ここに硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン25重量部を加え、 60°C にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ $1.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。硬化樹脂のTgは 173°C であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約 $3\mu\text{m}$ の平均粒径のドメインを有するミクロ相分離構造の存在が確認できた。

【0056】樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、樹脂目付が $66\text{ g}/\text{m}^2$ の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、ストランド引張強度 4.9 GPa 、引張弾性率 230 GPa 、引張破断伸び 2.1% 、フックドロップ値 170 mm である東レ（株）製炭素繊維T700SC-12K（繊維数12000本、繊維度7200デニール）からなる炭素繊維平織織物（目付 $190\text{ g}/\text{m}^2$ 、糸厚み 0.11 mm 、糸幅/糸厚み比70.2）の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は 100°C とした。作製されたプリプレグのカバーファクターは98.3%であった。プリプレグのタック性、ドレープ性は良好であった。

D1781-76. laminate constitution of cloth prepreg both top and bottom of honeycomb core ($\pm 45^\circ$)/ made symmetry laminate of 2 ply of ($\pm 45^\circ$). It hardened, with 1.5°C per minute to 180°C temperature rise with same temperature the 2 hours with condition which is kept it did inside autoclave. At that occasion, first, to cover nylon bag on laminate on aluminum tool sheet, to insert in autoclave with state which maintains inside bag at vacuum state, next being a place where pressure is given to the $1.5\text{ kg}/\text{cm}^2$, to reset vacuum inside bag to ambient pressure, after after that increased pressure doing to $3\text{ kg}/\text{cm}^2$, it did temperature rise. Furthermore, aramid honeycomb (Showa Aircraft Industry Co. Ltd. (DN 69-060-0234) make: SAH1/8-8.0, thickness 12.7 mm) was used as honeycomb core which is used for this test.

[0055]

[Working Example(s)] This invention is explained in detail with below Working Example.

Working Example 1

In kneader 2 hours it kneaded with 130°C bisphenol A type solid epoxy (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make Ep1001, epoxy equivalent 467) 45 parts by weight, the bisphenol A type liquid epoxy (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make Ep828, epoxy equivalent 189) 35 parts by weight, tetra glycidyl diamino diphenylmethane (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make ELM434) 20 parts by weight, including hydroxyl-terminated polyether sulfone (Mitsui Toatsu KK make 5003P) 30 parts by weight. Here 30 min it agitated with 60°C including 4 and the 4' diamino diphenylsulfone 25 parts by weight as curing agent, manufactured epoxy resin composition. Hardening resin, when it measured fracture toughness, it was a $1.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Tg of cured resin was 173°C . With scanning electron microscope of cured resin fracture surface, you could verify existence of thermicrophase separated structure which possesses domain of average particle diameter of approximately $3\mu\text{m}$.

[0056] Resin composition coating was done on mold release paper, resin film of resin weight $66\text{ g}/\text{m}^2$ was produced. This resin film was set to prepreg machine, resin impregnation was done from both sides of the carbon fiber plain weave (weight $190\text{ g}/\text{m}^2$, yarn thickness 0.11 mm and yarn width/yarn thickness ratio 70.2) which consists of Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make carbon fiber T700SC-12K (number of fibers 12000 and fineness 7200 denier) which is a strand tensile strength 4.9 GPa , a tensile modulus 230 GPa , a elongation at break 2.1% and a hook-drop value 170 mm prepreg was acquired. impregnation temperature of this time made 100°C . cover factor of prepreg which is produced was 98.3% . tackiness of prepreg, drape property was satisfactory.

【0057】ハニカムコアとプリプレグの積層体をフッ素樹脂フィルムを敷いたアルミニウム板上に乗せ、積層体はナイロンフィルムで真空パックしオートクレーブ成形を行った。プリプレグとハニカムコア間には接着フィルムは挟まず、プリプレグを硬化させつつ直接ハニカムコアに接着させた。このようにして得られたハニカムサンドイッチパネルについてASTM D1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、17.6ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0058】比較例1

水酸基末端ポリエーテルスルホンを添加しないこと以外は実施例1と同様の手法にて樹脂組成物を調製した。破壊靱性を測定したところ0.8MPa・m^{1/2}であった。ついで、実施例1と同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは98.4%であった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、8.8ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度であった。

【0059】比較例2

プリプレグ作製時の含浸温度を60℃とした以外は、実施例1と同様の樹脂組成物を用い、同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは91.8%であった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、10.3ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度であった。

【0060】実施例2

ビスフェノールF型液状エポキシ（大日本インキ化学工業（株）製Epc830）35重量部、ビスフェノールA型固形エポキシ（油化シェルエポキシ（株）製Ep1001、エポキシ当量467）35重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学工業（株）製ELM434）30重量部、ポリエーテルイミド（ジーイープラスチック（株）製Ultem1010）25重量部をニーダー中で130℃にて2時間混練した。ここに硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン30重量部を加え60℃にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ1.1MPa・m^{1/2}であった。硬化樹脂のT_gは190℃であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約5μmの平均粒径のドメインを有するミクロ相分離構造の存在が確認できた。

【0057】 It placed laminate of honeycomb core and prepreg on aluminum sheet which spread fluororesin film vacuum pack did laminate with nylon film and did the autoclave molding. It did not put between adhesive film between prepreg and honeycomb core, while hardening prepreg, it glued to honeycomb core directly. Concerning honeycomb sandwich panel which it acquires in this way when it tested climbing drum peel in accordance with ASTM D1781, peel strength of 17.6 pound * inch / 3 inch width was shown.

【0058】 Comparative Example 1

Other than thing which does not add hydroxyl-terminated polyether sulfone resin composition was manufactured with technique which is similar to Working Example 1. When fracture toughness was measured, it was a 0.8 MPa-m^{1/2}. Next, prepreg was acquired with technique which is similar to the Working Example 1. cover factor of prepreg was 98.4%. When it tested climbing drum peel concerning honeycomb sandwich panel which is acquired with the technique which is similar to Working Example 1, it was a peel strength of 8.8 pound * inch / 3 inch width.

【0059】 Comparative Example 2

Other than designating impregnation temperature at time of prepreg preparation as the 60 °C, prepreg was acquired with similar technique making use of the resin composition which is similar to Working Example 1. cover factor of prepreg was 91.8%. When it tested climbing drum peel concerning honeycomb sandwich panel which is acquired with the technique which is similar to Working Example 1, it was a peel strength of 10.3 pound * inch / 3 inch width.

【0060】 Working Example 2

Bisphenol F type liquid epoxy (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DN 69-057-4512) make Epc830) 35 parts by weight, bisphenol A type solid epoxy (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make Ep1001, epoxy equivalent 467) 35 parts by weight, tetra glycidyl diamino diphenylmethane (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make ELM434) 30 parts by weight, polyetherimide (GE Plastics Ltd. make Ultem1010) 25 parts by weight in kneader 2 hours was kneaded with 130 °C. Here 30 min it agitated with 60 °C including 4 and the 4' diamino diphenylsulfone 30 parts by weight as curing agent and manufactured epoxy resin composition. Hardening resin, when it measured critical stress intensity factor, it was a 1.1 MPa-m^{1/2}. T_g of cured resin was 190 °C. With scanning electron microscope of cured resin fracture surface, you could

【0061】樹脂組成物を離型紙上に70℃でコーティングし、樹脂目付が66 g/m²の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、実施例1と同様の東レ(株)製炭素繊維T700S-12Kからなる炭素繊維平織織物(目付190 g/m²)の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は100℃とした。プリプレグのカバーファクターは97.7%であった。

【0062】実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTM D1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、15.1ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0063】実施例3

ビスフェノールA型液状エポキシ(油化シェルエポキシ(株)社製Ep828、エポキシ当量189)35重量部、ビスフェノールA型固形エポキシ(油化シェルエポキシ(株)社製Ep1001、エポキシ当量467)45重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(住友化学工業(株)社製ELM434)20重量部、ビスフェノールAを10重量部、カルボキシル基末端液状ブタジエンアクリロニトリルゴム(ビーエフグッドリッチケミカル社製、Hycar CTBN1300x8)10重量部、トリメチルシリル基で表面処理した微粒子シリカ(デグサ社製アエロジルR812)6重量部を加えニーダーで70℃にて1時間混練した。さらに、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン28重量部を加え60℃にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性値を測定したところ1.5 MPa・m^{1/2}であった。硬化樹脂のT_gは170℃であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約1 μmの平均粒径のドメインを有するミクロ相分離構造の存在が確認できた。

【0064】樹脂組成物を離型紙上に65℃でコーティングし、樹脂目付が66 g/m²の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、実施例1と同様の東レ(株)製炭素繊維T700SC-12Kからなる炭素繊維平織織物(目付190 g/m²)の両面から樹脂含浸を行ないプリプレグを得た。この時の含浸温度は100℃とした。作製されたプリプレグのカバーファクターは98.6%であった。

verify existence of thermophas separated structure which possesses domain of average particle diameter of approximately 5 μm.

[0061] Resin composition on mold release paper coating was done with 70 °C, resin film of the resin weight 66 g/m² was produced. This resin film was set to prepreg machine, resin impregnation was done from both sides of the carbon fiber plain weave (weight 190 g/m²) which consists of Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make carbon fiber T700S-12K which is similar to the Working Example 1 prepreg was acquired. impregnation temperature of this time made 100 °C. cover factor of prepreg was 97.7 %.

[0062] When it tested climbing drum peel concerning honeycomb sandwich panel which is acquired with the technique which is similar to Working Example 1, in accordance with ASTM D1781, the peel strength of 15.1 pound * inch / 3 inch width was shown.

[0063] Working Example 3

With kneader 1 hour it kneaded with 70 °C bisphenol A type liquid epoxy (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) supplied Ep828 and epoxy equivalent 189) 35 parts by weight, the bisphenol A type solid epoxy (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) supplied Ep1001 and epoxy equivalent 467) 45 parts by weight, tetra glycidyl diamino diphenylmethane (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) supplied ELM434) 20 parts by weight and bisphenol A 10 parts by weight and carboxyl endgroup liquid butadiene acrylonitrile rubber (BF Goodrich Freedom Chemical Company (inc) (DN 80-789-1783) supplied and Hycar CTBN1300x8) 10 parts by weight, including fine particle silica (Degussa supplied Aerosil R812) 6 parts by weight which does surface treatment with trimethyl silyl group. Furthermore, as curing agent 30 min it agitated with 60 °C including 4 and 4' diamino diphenylsulfone 28 parts by weight manufactured epoxy resin composition. Hardening resin, when it measured critical stress intensity factor, it was a 1.5 MPa-m^{1/2}. T_g of cured resin was 170 °C. With scanning electron microscope of cured resin fracture surface, you could verify existence of thermophas separated structure which possesses domain of average particle diameter of approximately 1 μm.

[0064] Resin composition on mold release paper coating was done with 65 °C, resin weight produced resin film of 66 g/m². This resin film was set to prepreg machine, resin impregnation was done from both sides of the carbon fiber plain weave (weight 190 g/m²) which consists of Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make carbon fiber T700SC-12K which is similar to the Working Example 1 prepreg was acquired. impregnation temperature of this time made 100 °C. cover factor of

【0065】実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTMD1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、20.4ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0066】実施例4

炭素繊維織物をストランド引張強度3.53GPa、引張弾性率230GPa、引張破断伸度1.5%、フックドロップ値160mmである東レ(株)製炭素繊維T300-3K(繊維数3000本、織度1800デニール)からなる炭素繊維平織物(目付193g/m²、糸厚み0.13mm、糸幅/糸厚み比12.1)とした他は実施例1と同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは95.4%であった。

【0067】実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTMD1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、15.2ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、ハニカムサンドイッチパネルを成形した際に優れた自己接着性を有する上に、スキンパネルの表面ポロシティ、ピット低減、平滑性に優れ、内部ポロシティが少ないといった効果を奏し、各種構造材料として極めて有効に実用することができる。

prepreg which is produced was 98.6 %.

[0065] When it tested climbing drum peel concerning honeycomb sandwich panel which is acquired with the technique which is similar to Working Example 1, in accordance with ASTM D1781, the peel strength of 20.4 pound * inch / 3 inch width was shown.

[0066] Working Example 4

Carbon fiber weave carbon fiber plain weave which consists of Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make carbon fiber T300-3K (number of fibers 3000 and fineness 1800 denier) which is a strand breaking strength 3.53 GPa, a tensile modulus 230 GPa, a elongation at break 1.5 % and a hook-drop value 160 mm (weight 193 g/m², yarn thickness 0.13 mm and yarn width / yarn thickness ratio 12.1) with besides it does the prepreg was acquired with technique which is similar to Working Example 1. cover factor of prepreg was 95.4 %.

[0067] Concerning honeycomb sandwich panel which is acquired with technique which is similar to Working Example 1 when it tested climbing drum peel in accordance with ASTM D1781, the peel strength of 15.2 pound * inch / 3 inch width was shown.

[0068]

[Effects of the Invention] In addition to possessing self adhesiveness which is superior occasion where it formed, surface porosity of skin panel, it is superior in pit decrease and smoothness, according to this invention effect that it possesses, interior porosity is little, with honeycomb sandwich panel as various structural material quite effectively it can utilize.